

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89743

(P2001-89743A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	L 2 H 0 8 9
			Q 4 H 0 1 7
			Z
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-270177

(22) 出願日 平成11年9月24日(1999.9.24)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高松 靖

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 永田 桂

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 太田 正博

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シール材用光硬化型樹脂組成物、シール方法

(57) 【要約】

【解決の手段】 (A) オキセタン環を有する化合物、

(B) 光カチオン開始剤、(C) シランカップリング剤

(D) 無機イオン交換体を含有し、25℃の粘度が0.

0.1ないし300Pa・sの範囲とするシール材用光硬化型樹脂組成物。

【効果】 感光性、速硬化性に優れ、接着性、耐透湿性、耐水性、耐熱性が良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) オキセタン環を有する化合物、(B) 光カチオン開始剤、(C) シランカップリング剤、(D) 無機イオン交換体、を含有し、25℃の粘度が0.01ないし300Pa・sの範囲であることを特徴とするシール材用光硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 前記シール材用光硬化型樹脂組成物が、(E) 微粒子シリカを含有することを特徴とする請求項1記載のシール材用光硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 前記シール材用光硬化型樹脂組成物が、(F) エポキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のシール材用光硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のうちいずれか一項記載のシール材用光硬化型樹脂組成物を用いることを特徴とする液晶又はエレクトロルミネッセンスディスプレイ用シール剤。

【請求項5】 請求項4に記載のシール材用光硬化型樹脂組成物を用いて液晶又はエレクトロルミネッセンスディスプレイのシールをすることを特徴とするシール方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オキセタン環を有する化合物からなるシール材用光硬化型樹脂組成物、シール方法及び得られた液晶又はエレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子、電気業界において種々の表示素子を利用したフラットパネルディスプレイの開発、製造が行われている。これらのディスプレイの多くはガラスやプラスチックなどのセルに表示素子を封止したものである。その代表として、液晶(LC)ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイが挙げられる。液晶ディスプレイは、通常、ガラス2枚をシール材により張り合わせ、その中に液晶を封入する。従来、シール材には、熱硬化型エポキシ樹脂が使用されてきた。しかし、150℃～180℃という高温で2時間程度加熱硬化させる必要があり、生産性が上がらないという問題があった。一方、ELディスプレイは、高輝度、高効率、高速応答性などの点で優れ、次世代のフラットパネルディスプレイとして注目を集めている。素子には、無機EL素子、有機EL素子があり、無機EL素子は時計のバックライト等で実用化されている。有機EL素子は、高輝度、高効率、高速応答性、多色化の点で無機EL素子より優れているが、耐熱性が低く、耐熱温度は60～80℃程度である。このため、有機ELディスプレイのシールにおいて、熱硬化型エポキシ樹脂では十分に加熱硬化できない問題があった。これらの問題を解決するため、低温速硬化が可能な光硬化型シール材の

検討が行われている。光硬化型シール材は、大きく分け、光ラジカル硬化型シール材と光カチオン硬化型シール材がある。光ラジカル硬化型シール材は、多様なアクリレートモノマー、オリゴマーを使用できるという利点をもっているが、体積収縮率が大きく、接着力が低いという問題があった。一方、光カチオン硬化型シール材は、接着性が良好であるが、感光性、速硬化性、耐透湿性が、十分ではなかった。これは、今まで使用されてきたエポキシ樹脂及びビニルエーテルが、硬化速度が遅く、分子量が上がらないという短所を有していたためである。また近年、前述のようなディスプレイの用途は大きく広がり車載用ディスプレイ等にも用いられるようになってきており、高温高湿下等の条件においても長期間安定して使用可能であることも望まれるようになってきている。そのような条件下においては、開始剤に、カチオン開始剤を使用するため、系内にイオン性不純物が残存し、ITO電極膜を腐食したり、液晶ミクスチュアに溶出し配向を乱すなどの悪影響を与えることがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】接着性、感光性、速硬化性、耐透湿性のいずれにも優れ、生産性も良好であり、イオン性不純物の溶出が少ない、液晶、エレクトロルミネッセンスディスプレイのいずれにも好適なシール剤、シール方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、従来のシール材用光硬化型樹脂組成物が有していた問題点を、(A) オキセタン環を有する化合物、(B) 光カチオン開始剤、(C) シランカップリング剤、(D) 無機イオン交換体からなり、必要に応じて(E) 微粒子シリカ、(F) エポキシ基を有する化合物、その他添加剤からなり、特定の粘度範囲であるシール材用光硬化型樹脂組成物を用いることにより、感光性、速硬化性、接着性、耐透湿性、耐水性、耐熱性が良好で、イオン性不純物の溶出が少ないシール材用光硬化型樹脂組成物を実現できることを見出しこの発明を完成させるに至った。即ち下記(1)～(5)を提供するものである。

(1) (A) オキセタン環を有する化合物、(B) 光カチオン開始剤、(C) シランカップリング剤、(D) 無機イオン交換体、を含有し、25℃の粘度が0.01ないし300Pa・sの範囲であることを特徴とするシール材用光硬化型樹脂組成物。

(2) 前記シール材用光硬化型樹脂組成物が、(E) 微粒子シリカを含有することを特徴とする(1)記載のシール材用光硬化型樹脂組成物。

(3) 前記シール材用光硬化型樹脂組成物が、(F) エポキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)記載のシール材用光硬化型樹脂組成物。

(4) (1) ないし (3) のうちいずれかに記載のシール材用光硬化型樹脂組成物を用いることを特徴とする液晶又はエレクトロルミネッセンスディスプレイ用シール剤。

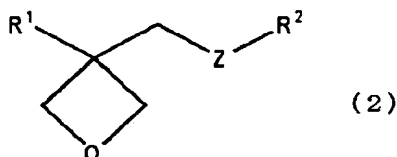
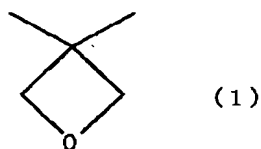
(5) (4) に記載のシール材用光硬化型樹脂組成物を用いて液晶又はエレクトロルミネッセンスディスプレイのシールをすることを特徴とするシール方法。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】 [(A) オキシタン環を有する化合物] 本発明におけるオキシタン環を有する化合物 (A) は、一般式 (1) [化1] で

【化1】



で示される化合物等が挙げられる。一般式 (2) において、Z、R¹、R²は下記の原子又は置換基を意味する。Zは酸素原子または硫黄原子を示す。R¹は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1～6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。R²は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素原子数2～6個のアルケニル基；ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、エトキシベンジル基等の置換または非置換の炭素原子数7～18のアラルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のアリーロキシアルキル基等のその他の芳香環を有する基；エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルキルカルボニル基；エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルコキシカルボニル基；エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基

表されるオキシタン環を少なくとも1つ有する化合物であればいずれでも使用することができる。例えばオキシタン環を1ないし15含有する化合物が挙げられ好ましくは1ないし10含有する化合物、特に好ましくは1ないし4含有する化合物である。

【0007】 <オキシタン環を1個有する化合物> オキシタン環を1個有する化合物としてはオキシタン環を1個有する化合物であればいずれでも用いることができるが、下記の化合物が好適に用いることができる。例えば、下記一般式 (2) [化2]

【化2】

等の炭素原子数2～6個のN-アルキルカルバモイル基が挙げられる。又本願発明の効果を阻害しない範囲で上記以外の置換基を用いてもよい。

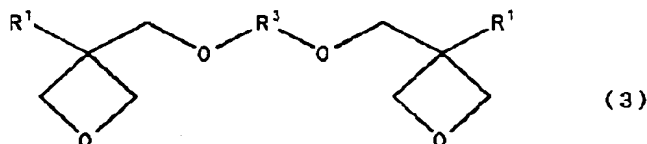
【0008】 オキシタン環を1個有する化合物のより具体的な例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキシタン、(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、2-テ

トラブロモフェノキシエチル (3-エチル-3-オキセ
タニルメチル) エーテル、トリブロモフェニル (3-エ
チル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-トリブ
ロモフェノキシエチル (3-エチル-3-オキセタニル
メチル) エーテル、2-ヒドロキシエチル (3-エチル
-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-ヒドロキシ
プロピル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エー
テル、ブトキシエチル (3-エチル-3-オキセタニル
メチル) エーテル、ペンタクロロフェニル (3-エチル
-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタブロモフ

エニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテ
ル、ボルニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル)
エーテル等が挙げられる。

【0009】<オキセタン環を2個有する化合物>2個
のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式
(3) [化3]、一般式 (8) [化8]で示される化合物等
が挙げられる。

【0010】(一般式 (3) で表される化合物) 一般式
(3) [化3]で表される化合物とは以下の通りである。
【化3】



R^1 は一般式 (2) と同様に水素原子、フッ素原子、メ
チル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子
数1~6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パー
フルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオ
ロプロピル基等の炭素原子数1~6個のフルオロアルキ
ル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18のア
リール基、フリル基またはチエニル基である。一般式
(3) 中の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。

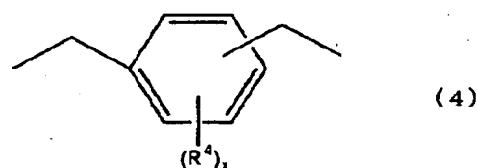
R^3 は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線
状あるいは分岐状の炭素原子数1~20のアルキレン
基、ポリ (エチレンオキシ) 基、ポリ (プロピレンオキ
シ) 基等の線状あるいは分岐状の炭素原子数1~120
のポリ (アルキレンオキシ) 基、プロペニレン基、メチ
ルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状あるいは分岐
状の不飽和炭素水素基、カルボニル基、カルボニル基を
含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含
むアルキレン基である。また、 R^3 は、下記一般式

(4) [化4]、(5) [化5]、および (6) [化6]で示
される基から選択される多価の基でもよい。

【0011】一般式 (4) [化4]は以下の置換基であ

る。

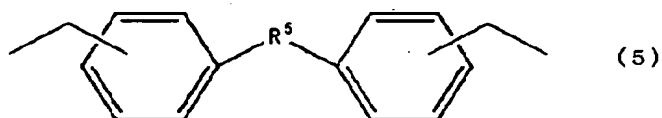
【化4】



一般式 (4) において、 R^4 は、水素原子、メチル基、
エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4
個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ
基、ブトキシ基等の炭素原子数1~4個のアルコキシ
基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、
シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル
基、カルボキシル基、または、カルバモイル基であり、
 X は1~4の整数である。

【0012】一般式 (5) [化5]は以下の置換基であ
る。

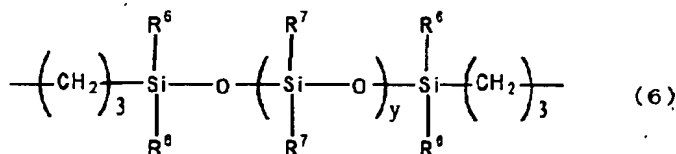
【化5】



一般式 (5) において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、
メチレン基、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C$
(CF_3)₂または $-C(CH_3)_2-$ である。

【0013】一般式 (6) [化6]は以下の置換基であ
る。

【化6】

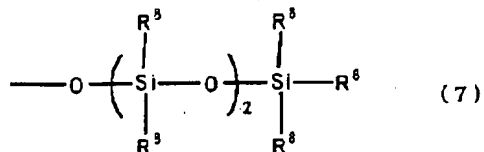


一般式 (6) において、 R^6 は、メチル基、エチル基、

プロピル基、ブチル基等の炭素原子数6~18のアリー

ル基であり、 y は、0～200の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。又 R^7 は、下記一般式(7)で示される基でもよい。

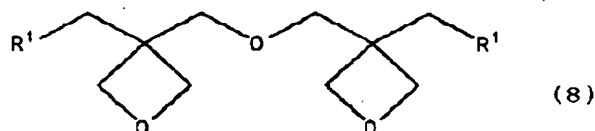
【化7】



一般式(7)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。 z は、0～100の整数である。

【0014】(一般式(8)で表される化合物)一般式(8)【化8】で表される化合物とは以下の通りである。

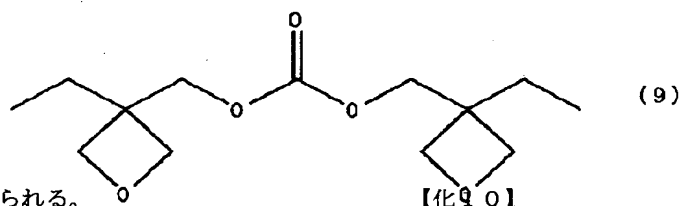
【化8】



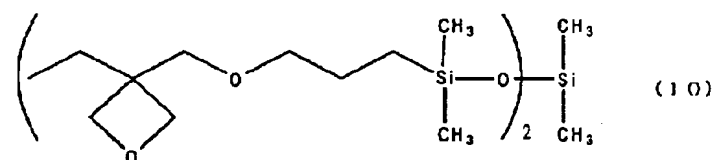
式(8)において、 R^1 は一般式(2)と同様に水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1～6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。一般式(2)中の R^1 は互いに同じでも異なっているもよい。

【0015】より具体的なオキセタン環を2個有する化合物としては下記式(9)【化9】、

【化9】



(10)【化10】が挙げられる。

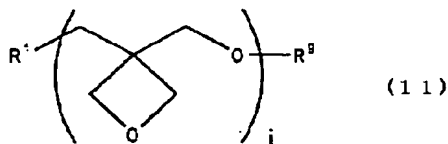


さらに、3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレンビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ブタン、1, 6-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ヘキサン、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールFビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【0016】<オキセタン環を3個以上有する化合物>3個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(11)、(18)、(19)で示される化合物等が挙げられる。

【0017】(一般式(11)で表される化合物)一般式(11)【化11】で表される化合物とは以下の通りである。

【化11】



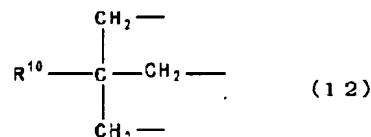
R¹は一般式(2)と同様に水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1~6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。一般式

(11)中のR¹は互いに同じでも異なってもよい。R⁹は、3~10価の有機基を示し、例えば、下記式(12)~(14)で示される基等の炭素原子数1~30の分枝状または線状のアルキレン基、下記式(15)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)

基または下記式(16)または式(17)で示される線状または分枝状ポリシロキサン含有基等が挙げられる。

jは、R⁹の価数に等しい3~10の整数を示す。

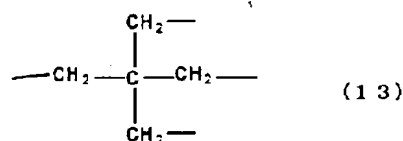
【化12】



式(12)において、R¹⁰はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基である。

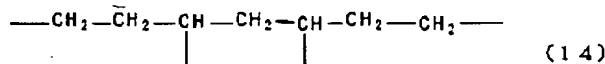
【0018】

【化13】



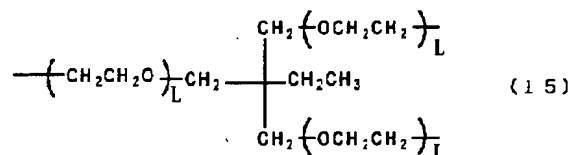
【0019】

【化14】



【0020】

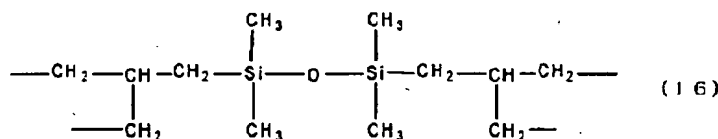
【化15】



式(15)においてLは1~10の整数であり、互いに同一でも異なってもよい。

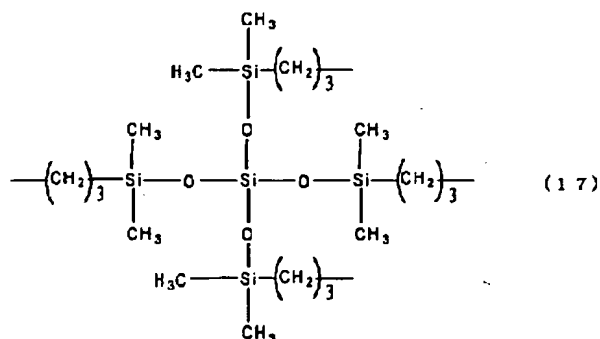
【0021】

【化16】



【0022】

【化17】



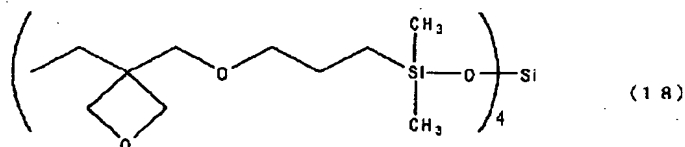
【0023】 <オキセタン環を3個以上有する化合物>

3個以上のオキセタン環を有する化合物の具体例として

は、下記式(18)や一般式(19)で示される化合物等が挙げられる。

【0024】

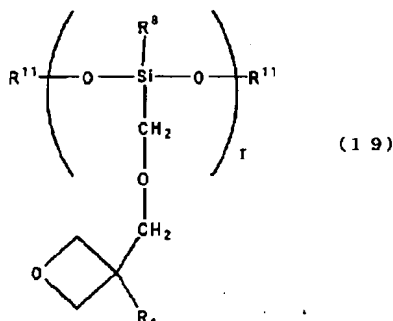
【化18】



【0025】(一般式(19)で表される化合物)一般式(19)【化19】で表される化合物とは1~10個のオキセタン環を有し以下の通りである。

【0026】

【化19】



R^1 は一般式(2)と同様に水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1~6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。一般式

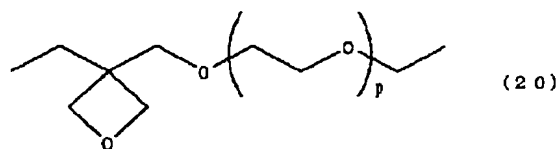
(19)中の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。 R^8 は式(7)と同様に R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数6~18のアリール基である。 Z は、0~100の整数である。このとき R^8 は互いに同じでも異なってもよい。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数3~12のトリアルキルシリル基(トリアルキルシリル基中の、アルキル基は互いに同一でも異なってもよい。例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基等である)である。 r は1~10の整数を示す。より具体的には、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オ

キセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【0027】(高分子量化合物)さらに、オキセタン環を有する化合物(A)としては、上述の例以外にも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量1000~5000程度の高分子量を有する化合物も挙げられる。このような例として、以下の一般式(20)【化20】、(21)【化21】、(22)【化22】で表される化合物が挙げられる。

【0028】

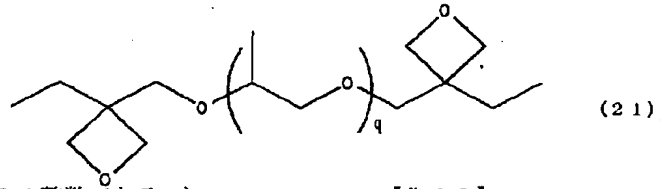
【化20】



(ここで、 p は20~200の整数である。)

【0029】

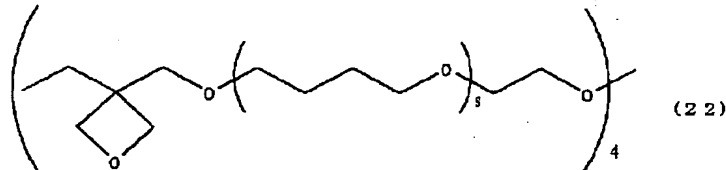
【化21】



(ここで、qは15～200の整数である。)

【化22】

【0030】



(ここで、sは20～200の整数である。)

【0031】これらのオキセタン環を有する化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、通常30～100重量部であり、好ましくは50～90重量部である。(A)成分が30重量部以上であると、感光性、速硬化性等に優れ好ましい。

【0032】[(B) 光カチオン開始剤]本発明の光カチオン開始剤(B)は、光により、(A)成分の樹脂のカ

チオン重合を開始する化合物であれば特に限定はなく、いずれでも使用することができる。光カチオン開始剤の好ましい例として下記一般式(23)【化23】で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光反応し、ルイス酸を放出する化合物である。

【0033】

【化23】

(式中、カチオンはオニウムイオンであり、 $R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ は、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、または $N \equiv N$ であり、 R^{12}, R^{13}, R^{14} 、および R^{15} は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であつて、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。Mは、ハロゲン化錯体 $[MX_{n+m}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xは例えば、F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。)

一般式(23)においてオニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリルクミルヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、 $\eta^5-2, 4$ -(シクロペンタジェニル)[1, 2, 3, 4, 5, 6- η -(メチルエチル)ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。一般式(23)において陰イオンの具体例としては、テトラフ

ボレート、ペンタフルオロフェニルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサクロロアンチモネート等が挙げられる。これらの光カチオン開始剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、通常0.1～10重量部であり、好ましくは、0.3～3重量部である。

(B)成分の含有割合0.1重量部以上であるとより樹脂組成物の硬化状況が良好となり好ましく、又硬化後に光カチオン開始剤が溶出の予防の観点から10重量部以下が好ましい。

【0034】[(C) シランカップリング剤]シランカップリング剤とは、エポキシ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基等の反応性基を有するシラン化合物が挙げられる。具体的には、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの(C)成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、通常0.1～30重量部であり、好ましくは、0.3～20重量部である。(C)成分を0.

1以上乃至30重量部とすると接着力が向上し好ましい。

【0035】[(D) 無機イオン交換体]本発明の無機イオン交換体(D)は、陰イオンを補足できるものであれば特に限定はなく、いずれも使用することができる。例えば、ビスマス系、ビスマスとアンチモン混合系、アルミニウム系、アルミニウムとマグネシウム系、ジルコニウム系、鉛系、及びカルシウム系等の無機イオン交換体が挙げられ、より具体的には、含水酸化硝酸ビスマス、結晶性アンチモン酸、鉛ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、珪酸塩化合物等があげられる。これらの(D)成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の樹脂組成物における(D)成分の含有割合は、通常1~20重量部であり、好ましくは、1~10重量部である。1重量部以上により、光開始剤由来のアニオン性不純物の捕捉が良好となり好ましく、又重合速度の観点から20重量部以下が好ましい。

【0036】[(E) 微粒子シリカ]本願発明の樹脂組成物は微粒子シリカ(E)を含有することが好ましい。微粒子シリカとは、一次粒子の平均径が5~100nmのシリカである。微粒子シリカは、表面未処理のもの、表面処理したものともに使用できる。表面処理した微粒子シリカとして、例えば、メトキシ基化、トリメチルシリ

ル基化、オクチルシリル基化、又はシリコーンオイルで表面処理した微粒子シリカ等が挙げられる。これらの

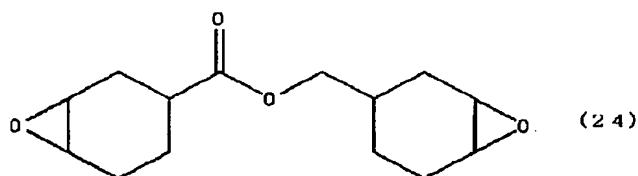
(E)成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の樹脂組成物における(E)成分の含有割合は、通常1~70重量部であり、好ましくは、1~30重量部である。微粒子シリカを併用することにより、耐透湿性、接着力、揺変性付与等を更に向上される効果が得られ好ましい。

【0037】[(F) エポキシ基を有する化合物]本願発明の樹脂組成物はエポキシ基を有する化合物(F)を含有することが好ましい。エポキシ基を有する化合物

(F)としては以下のものが例示できる。例えば、エポキシ基を1個有する化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有する化合物としては、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。また、脂環式エポキシ基を有する化合物として、例えば、下記式(24)(25)で表される化合物等も挙げられる。

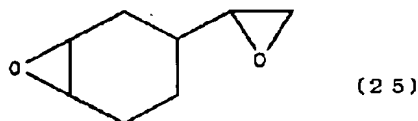
【0038】

【化24】



【0039】

【化25】



これらの(F)成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の樹脂組成物における(F)成分の含有割合は、通常1~70重量部であり、好ましくは、1~50重量部である。(F)成分の添加は、シール材の接着性、耐熱性を改良させるのに有効である。

【0040】[その他の成分]本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲においてその他カチオン重合性化合物、その他樹脂成分、充填剤、改質剤、安定剤等その他成分を含有させることができる。

【0041】<他のカチオン重合性化合物>他のカチオン重合性化合物としては、例えば、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、スピロオルソエステル化合

物、ビニルエーテル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0042】<他の樹脂成分>他の樹脂成分としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0043】<充填剤>充填剤としては、例えば、ガラ

スピーズ、タルク、スチレン系ポリマー粒子、メタクリレート系ポリマー粒子、エチレン系ポリマー粒子、プロピレン系ポリマー粒子等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0044】＜改質剤＞改質剤としては、例えば、重合開始助剤、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0045】〔樹脂組成物の調整〕本発明のシール材用光硬化型樹脂組成物は、各組成物を均一に混合し、粘度が25℃において0.01～300Pa・sになるように調製する。0.01～300Pa・sの粘度範囲は塗布作業性がより効率的に実施できる。粘度範囲は、0.1～100Pa・sであることがより好ましい。粘度は、樹脂の配合比やその他の成分を添加することにより調整すれば良い。また、粘度が高い場合は、3本ロール等の常法により混練すれば良い。各成分の配合比はその必要とする物性に従って適宜決定することができるが、通常

(A) / (B) / (C) / (D) = 30～100重量部 / 0.1～10重量部 / 0.1～30重量部 / 1～20重量部であり、更に(E)、(F)のいずれか又は双方を含有することが好ましく、前記(A)、(B)、(C)、(D)の組成に対して、それぞれ(E)1～70重量部、(F)1～70重量部である。好ましくは、通常(A) / (B) / (C) / (D) = 50～90重量部 / 0.3～3重量部 / 0.3～20重量部 / 1～10重量部であり、更に(E)、(F)のいずれか又は双方を含有することが好ましく、前記(A)、(B)、(C)、(D)の組成に対して、それぞれ(E)1～30重量部、(F)1～50重量部である。

【0046】〔シール方法〕シール材のディスプレイ基材への塗布方法は、均一にシール材が塗布できれば塗布方法に制限はない。例えばスクリーン印刷やディスペンサーを用いて塗布する方法等公知の方法により実施すればよい。シール材を塗布後、ディスプレイ基材を貼り合わせ、光を照射し、シール材を硬化させる。ここで使用できる光源としては、所定の作業時間内で硬化させることができるものであればいずれでも良い。通常、紫外線

光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。より具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。また、通常、照射光量は、照射光量が過少である場合には、樹脂組成物の未硬化部が残存しない範囲又は、接着不良が発生しない範囲で適宜選定できるが、通常500～3000mJ/cm²である。照射量の上限は特にはないが過多である場合には不要なエネルギーを浪費し生産性が低下するので好ましくない。

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0047】＜測定法＞得られた樹脂組成物及び硬化物について以下の評価を行った。

(粘度) 粘度樹脂組成物の粘度を25℃で回転円錐—円盤粘度計によって測定した。

(接着強度) 接着強度は、2枚のガラス板を樹脂組成物(厚み100μm)ではさみ、光照射し、接着させた。これら2枚のガラス板を引き剥がすときの接着強度を引っ張り速度は2mm/minで測定した。

(透湿性) 透湿性はJIS Z0208に準じて光硬化させた樹脂組成物フィルム(厚み100μm)の透湿性を測定した。

(腐食試験) ITO配線ガラス基板とガラス板で樹脂組成物(厚み100μm)をはさみ、光照射し、接着させた(図1)。次いでITO電極に直流10Vを印可し、60℃、90%RHで50日間放置し、その後、ITO電極の状態を顕微鏡で観察した。

○：腐食無し、△：一部腐食が見られる ×：腐食有り

【0048】＜原材料＞

(オキセタン環を有する化合物(A))

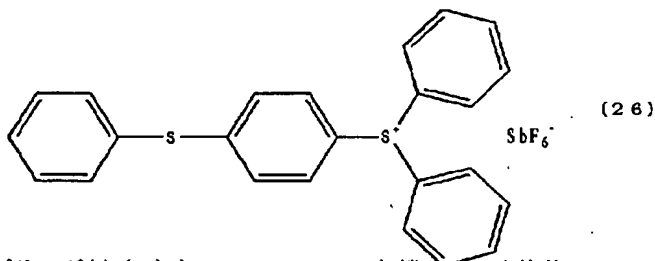
オキセタンa-1：1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン

オキセタンa-2：3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(光カチオン開始剤(B))

光開始剤b-1：式(26)〔化26〕で表される化合物。

【0049】

〔化26〕



【0050】(シランカップリング剤(C))

シランカップリング剤c-1：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(無機イオン交換体(D))

無機イオン交換体d-1：IXE500(東亜合成(株)社製ビスマス系無機イオン交換体)

無機イオン交換体d-2：IXE550(東亜合成

(株) 社製ビスマス系無機イオン交換体)

(微粒子シリカ (E))

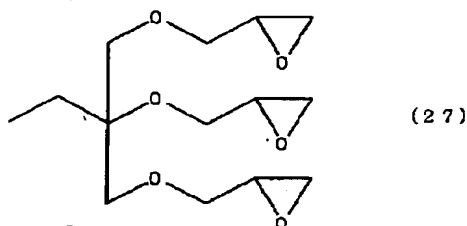
微粒子シリカ e-1: 1 次粒子の平均径が 12 nm の表面未処理、微粒子シリカ。

(エポキシ化合物 (F))

エポキシ化合物 f-1: 式 (27) [化 27] で表される化合物。

【0051】

【化 27】



【0052】 <実施例 1>

樹脂組成物の調製

表 1 に示す配合処方により、オキセタン環を有する化合物 (A) 成分としてオキセタン a-1 (1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン) を 70 重量部、光カチオン開始剤 (B) 成分として光開始剤 b-1 (式 (26)) を 3 重量部、シランカップリング剤 (C) 成分としてシランカップリング剤 c-1 (γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) を 3 重量部、無機イオン交換体 (D) 成分として無機イオン交換体 d-1 (IXE500 (東亜合成 (株) 社製)) を 5 重量部配合し、1 時間攪拌することにより、褐色の液状組成物を得た。

光硬化

メタルハライドランプで 3000 mJ/cm² の光照射を行い硬化させた。その結果を表 2 に示す。

【0053】

【表 1】

表 1

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
(A) 成分 オキセタン a-1	70	50	50	75	55	
(A) 成分 オキセタン a-2	19	19	19	19	19	
(B) 成分 光カチオン開始剤 b-1	3	3	3	3	3	3
(C) 成分 シランカップリング剤 c-1	3	3	3	3	3	3
(D) 成分 無機イオン交換体 d-1	5	5				
(D) 成分 無機イオン交換体 d-2			5			
(E) 成分 微粒子シリカ e-1		10	10		10	
(F) 成分 エポキシ化合物 f-1		10	10		10	94

【0054】

【表 2】

表 2

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
粘度 (mPa·s)	110	2550	2400	75	2040	150
接着強度 (kgf/cm ²)	120	245	245	134	255	186
透湿性 (g/m ² ·24h)	23	19	19	23	19	56
腐食試験	○	○	○	△	△	×

【0055】 <実施例 2、3> 表 1 に示す組成の成分を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を調製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0056】 <比較例 1~3> 表 1 に示す組成の成分を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を調製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0057】

【発明の効果】本発明のシール材用光硬化型樹脂組成物は、感光性、速硬化性に優れ、接着性、耐透湿性、耐水性、耐熱性が良好で、イオン性不純物の溶出が少なく、液晶、エレクトロルミネッセンスディスプレイに好適に使用できる。特に高温高湿下においても接着性、耐透湿性、耐水性、耐熱性を長期間安定に保持することができ

る。

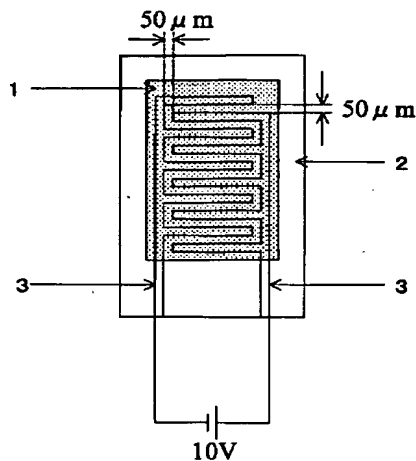
【図面の簡単な説明】

【図1】 腐食試験装置。

【符号の説明】

- 1 光硬化型樹脂組成物
- 2 ガラス基板
- 3 ITO電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 水田 康司
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内
(72)発明者 菊田 佳男
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

Fターム(参考) 2H089 MA04Y MA05Y NA39 NA41
NA42 PA19 QA06 QA07
4H017 AA04 AA22 AA27 AA39 AB08
AB15 AB17 AC08 AC19 AD06
AE05